

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 196 23 609 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
B 01 J 29/89

B 01 J 29/04  
C 07 D 301/06  
C 07 D 303/04  
// (B01J 29/04,  
103:40) (B01J 29/89,  
103:68)

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim,  
DE; Müller, Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Schulz,  
Michael, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Rieber,  
Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE; Würz, Harald,  
67487 Maikammer, DE

⑯ ⑯ Oxidationskatalysator und Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff  
unter Verwendung des Oxidationskatalysators

⑯ ⑯ Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.  
Dieser Oxidationskatalysator dient zur Herstellung von Epoxiden, insbesondere von Propylenoxid, aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff.

DE 196 23 609 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 051/202

6/25

DE 196 23 609 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Oxi-  
dationskatalysator auf Basis von Titan- oder Van-  
adiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur und mit einem Ge-  
halt an Edelmetallen sowie ein Verfahren zur Herstel-  
lung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauer-  
stoff unter Verwendung dieses Oxi-  
dationskatalysators.

Edelmetallhaltige Oxi-  
dationskatalysatoren auf Basis  
von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struk-  
tur sowie ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden  
aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwen-  
dung dieser Oxi-  
dationskatalysatoren sind aus der WO-  
A 96/02323 bekannt. Dort werden die Katalysatoren als  
kristallines Pulver eingesetzt.

Derartige Oxi-  
dationskatalysatoren des Standes der  
Technik weisen jedoch Nachteile auf. Bei Verwendung  
von nicht geformten Epoxidierungskatalysatoren sind  
diese zu feinkörnig, so daß sie mechanische Probleme,  
beispielsweise bei deren Abtrennung, verursachen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher,  
Epoxidierungskatalysatoren, bereitzustellen, welche die  
Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufwei-  
sen.

Demgemäß wurden ein Oxi-  
dationskatalysator auf Ba-  
sis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-  
Struktur und mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%  
an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe  
Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Pla-  
tin, Rhenium, Gold und Silber gefunden, welcher da-  
durch gekennzeichnet ist, daß der Oxi-  
dationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt  
worden ist.

Als verfestigende Formgebungsprozesse können im  
Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden For-  
mung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren all-  
gemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei de-  
nen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern,  
beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmes-  
ser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis  
5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel  
benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mi-  
schungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenen-  
falls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinie-  
rungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschten-  
falls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt  
mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbe-  
sondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt  
und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorform-  
körper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile  
als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der  
erfindungsgemäße geformte Oxi-  
dationskatalysator bis  
zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamt-  
masse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittel-  
gehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis  
5 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle  
für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen; bevor-  
zugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Si-  
liciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/  
oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel  
ist Siliciumdioxid, wobei das SiO<sub>2</sub> als Kieselsol oder in  
Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungs-  
schritt eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel  
verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums  
sowie Tone, z. B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite,  
Halloysite, Dickite, Nacrite und Ananxite.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungs-

prozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel  
für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrang-  
ungshilfsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel  
werden in der Regel in einem nachfolgenden Kalzinie-  
rungsschritt vollständig verbrannt.

Die so hergestellten geformten Oxi-  
dationskatalysatoren weisen eine hohe massenspezifische Aktivität und  
eine für alle Umsetzungsfahrweisen und Reaktortypen  
ausreichende Härte und Abriebfestigkeit auf.

10 Die geformten Oxi-  
dationskatalysatoren basieren auf  
Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur.  
Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Po-  
renöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner  
15 als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraedern, die über  
gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine  
Übersicht der bekannten Strukturen findet sich bei-  
spielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of  
20 Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London  
1987.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Alumini-  
um enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des  
Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe,  
insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom  
MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung  
sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983  
oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan kön-  
nen solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie  
30 Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gal-  
lium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

Im erfindungsgemäßen Oxi-  
dationskatalysator kann  
das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch  
Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan  
35 und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan  
und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von  
0,01 : 1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt,  
daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung  
40 ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich  
über eine Gerüstschwingsungsbande im Infrarotbereich  
(IR) bei etwa 960 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden können und  
sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen  
und amorphen TiO<sub>2</sub>-Phasen unterscheiden.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und  
auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäß-  
rige Mischung aus einer SiO<sub>2</sub>-Quelle, einer Titan- bzw.  
Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entspre-  
chenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen  
50 organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z. B. Tetra-  
propylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter  
Hinzufügen von Alkalimetallverbindungen, in einem  
Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum  
mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das  
55 kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, ge-  
waschen, getrocknet und zur Entfernung der organi-  
schen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt.  
In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das  
Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolith-  
gerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder  
60 sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des  
katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmali-  
ge Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoff-  
peroxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Va-  
nadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt  
65 werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Al-  
kalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith  
von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das

so hergestellte Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder  $\beta$ -Zeolith und des Mordenit.

Der erfindungsgemäße Oxidationskatalysator weist einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadium-Zeolithe, der genannten Edelmetallen auf. Hierbei wird Palladium besonders bevorzugt. Die Edelmetalle können auf den Katalysator in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen, vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsschritt aufgebracht werden.

In vielen Fällen ist es jedoch am günstigsten, die Edelmetallkomponenten erst nach dem Formgebungsschritt auf die Katalysatorformkörper zu bringen, besonders dann, wenn eine Hochtemperaturbehandlung des edelmetallhaltigen Katalysators unerwünscht ist. Die Edelmetallkomponenten können insbesondere durch Ionenaustausch, Imprägnierung oder Aufsprühen auf den geformten Katalysator gebracht werden. Das Aufbringen kann mittels organischer Lösungsmittel, wäßriger ammoniakalischer Lösungen oder überkritischer Phasen wie etwa Kohlendioxid erfolgen.

Durch den Einsatz dieser vorgenannten Methoden können durchaus verschiedenartige edelmetallhaltige Katalysatoren erzeugt werden. So kann durch Aufsprühen der Edelmetalllösung auf die Katalysatorformteile ein Art Schalenkatalysator erzeugt werden. Die Dicke dieser edelmetallhaltigen Schale läßt sich durch Imprägnieren deutlich vergrößern, während beim Ionenaustausch die Katalysatorpartikel weitgehend gleichmäßig über den Formkörperquerschnitt mit Edelmetall belegt werden.

Der erfindungsgemäße geformte Oxidationskatalysator eignet sich in hervorragender Weise zur Epoxidierung von Olefinen mittels Wasserstoff und Sauerstoff. Daher ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Oxidationskatalysators umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden kann im Prinzip mit allen üblichen Umsetzungsfahrweisen und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsfahrweise oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die Epoxidierung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden, wobei eine Umsetzung der Olefine mit dem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasmisch in einer Flüssigphasen- oder einer Gasphasen-Fahrweise bevorzugt

wird.

Wird die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich  $H_2/O_2 = 1:10$  bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt hierbei in der Regel bei 1:4 bis 1:10, vorzugsweise 1:5 bis 1:7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppe wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Olssäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Die erfindungsgemäßen geformten Oxidationskatalysatoren, weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Wie schon erwähnt besitzen die Oxidationskatalysatoren eine hohe massenspezifische Aktivität, welche sich auch im Laufe der Zeit nicht wesentlich vermindert, und eine ausreichende Härte und Abriebfestigkeit, was sie insbesondere für den Einsatz in Festbettapparaturen interessant macht. Dadurch, daß die Katalysatorformkörper keine klein- und kleinstteiligen Anteile besitzen, welche durch Rückhaltungseffekte negative Einflüsse ausüben können, ist das Neben- und Folgeproduktpektrum bei der Epoxidierung gering und eine damit verbundene Aktivitätsminderung über die Zeit praktisch nicht feststellbar.

Auch von Vorteil ist der nur geringe Anteil an benötigtem Bindemittel, d. h. maximal 10 Gew.-%, im geformten Oxidationskatalysator, üblicherweise enthalten

solche Katalysatoren bis zu 20 Gew.-% an Bindemittel. Derart hohe Bindemittelgehalte beeinträchtigen naturgemäß die Aktivität des Katalysators.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung der erfundungsgemäßen Oxidationskatalysatoren und die erfundungsgemäße Epoxidierung erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

#### Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) wurden 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Röhren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkal Gehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opake Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> betrug 97%. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05–0,25 µm und das Produkt zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 2

1000 g Titansilikat aus Beispiel 1 wurden in einer Mischung aus 6 l einer 5 gew.-%igen Schwefelsäure und 600 g 30 gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und bei 80°C 2 h lang gerührt. Danach wurde der so behandelte Titansilikat abgesaugt und weitere dreimal wie beschrieben behandelt. Danach wurde der Titansilikat in 6 l Wasser suspendiert, bei 80°C 2 h lang gerührt und abgesaugt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Danach wurde der so behandelte Festkörper bei 150°C getrocknet und anschließend bei 500°C 5 h lang unter Luft kalziniert.

#### Beispiel 3

950 g Titansilikat aus Beispiel 2 wurden in 6 l einer 1 gew.-%igen Natriumacetatlösung in Wasser suspendiert und für 20 min unter Rückfluß gekocht, danach wurde der Titansilikat abgesaugt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend wurde der so behandelte Titansilikat in 6 l Wasser suspendiert, 30 min unter Rückfluß gekocht und abgesaugt. Auch dieser Vorgang wurde wiederholt. Der Titansilikat wurde dann bei 150°C getrocknet und bei 500°C kalziniert.

#### Beispiel 4

100 g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneten unter Zugabe von 95 ml Wasser verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge ohne Binder betrug 9,5 N.

#### Beispiel 5

100 g Titansilikat aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Kneten unter Zugabe von 70 ml Wasser und 12,5 g ammoniumstabilisiertem Kieselsol (Ludox® AS-40, DuPont, 40 Gew.-% SiO<sub>2</sub>) verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge mit 4,8 Gew.-% an Binder betrug 22,5 N.

#### Beispiel 6

113 g geformter Titansilikat gemäß Beispiel 5 wurden in ein Glasrohr mit eingearbeiteter Glasfritte eingefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Durch dieses gefüllte Glasrohr wurde nun eine Lösung aus 3,8 g PdCl<sub>2</sub> und 25 gew.-%iger wässriger Ammoniaklösung langsam im Kreis gepumpt. Nach 24 h war die Kreislauf Flüssigkeit an Palladium fast gänzlich abgereichert. Die Katalysatorstränge wurden im Glasrohr nun mit Wasser chloridfrei gewaschen. Danach wurden die so behandelten Katalysatorstränge bei 60°C im Vakuum 16 h lang getrocknet.

In einem Laborofen (Quarzglas, Durchmesser 10 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 50 g des Pd-modifizierten Produkts innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gasmischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min behandelt.

#### Vergleichsbeispiel A

Zur Imprägnierung von Titansilikatpulver aus Beispiel 3 wurde zunächst mit 0,515 g Palladium(II)chlorid und 120 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) unter Röhren bei Raumtemperatur eine fleischfarbene Lösung hergestellt. In einem Rundkolben wurden 60 g des frisch hergestellten Titansilikats aus Beispiel 3 in 130 g deionisiertem Wasser suspendiert. Dazu gab man die Gesamtmenge der vorbereitenden Pd-Tetraamin-chloro-Komplexlösung und rührte für den Verlauf einer Stunde im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur und Normaldruck. Abschließend wurde die Suspension bei 90 bis 100°C unter Vakuum (5 bis 19 mbar) eingedampft. Das weiße Produkt wurde direkt zur Reduktion weiterverwendet.

In einem Laborofen (Quarzglas, Durchmesser 5 cm, Länge der Heizzone 20 cm) wurden 20 g des Pd-modifizierten Produkts innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von 50°C mit einer Gasmischung aus 20 l/h Stickstoff und 1 l/h Wasserstoff bei einer Drehzahl des Ofens von 50 U/min reduziert.

## Vergleichsbeispiel B

In einem Glasdruckreaktor wurden in 1650 ml Methanol als Lösungsmittel 2 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel A unter Röhren suspendiert. Bei 60°C und einem Druck von 5 bar wurde sodann ein Gasgemisch aus 5 l/h Propen, 0,25 l/h Wasserstoff, 1 l/h Sauerstoff und 0,5 l/h Stickstoff eingeleitet. Aus gaschromatographischer Analyse fand man bei einem Abgasstrom von 6,8 l nach 44 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,30%, nach 139 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,68%, nach 270 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,50% und nach 360 h einen Volumenanteil an Propylenoxid von 0,32%. Dies belegt einen deutlichen Aktivitätsabfall innerhalb der letzten 220 h.

5

15

sators gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 umsetzt.  
9. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer Festbettapparatur durchführt.  
10. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen nach Anspruch 8 oder 9.

## Beispiel 7

In einem Glasreaktor wurden 9,8 g eines Katalysators aus Beispiel 6 eingebaut und in aufsteigender Fahrweise mit einem Lösungsmittelstrom von 4,5 kg/h einer wäßrigen Methanol-Lösung gefluiert und im Kreis gepumpt. Am Reaktoreingang dosierte man druckgeregelt bei 5 bar 6,2 l/h Propen, 1,2 l/h Sauerstoff und 0,3 l/h Wasserstoff zu den 210 ml Lösungsmittel zu. Über eine Dauer von ca. 120 Stunden fand man im Abgas Konzentrationen an Propylenoxid von 0,11 Vol.-%.

20

25

## Patentansprüche

30

1. Oxidationskatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadionsilikatiten mit Zeolith-Struktur und mit einem Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.
2. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Mindestpartikel-durchmesser von 0,5 mm aufweist.
3. Oxidationskatalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des geformten Katalysators, enthält.
4. Oxidationskatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er als Bindemittel Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans enthält.
5. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe Aluminium, Bor, Fluor, Zirkonium, Gallium, Zinn, Eisen, Kobalt und Nickel im Zeolithgerüst enthält.
6. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5 mit einem molaren Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.
7. Oxidationskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, erhältlich durch Aufbringen der Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten vor, während oder im Anschluß an den verfestigenden Formgebungsprozeß auf den Katalysator.
8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine heterogenkatalytisch unter Verwendung eines Oxidationskatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 umsetzt.

35

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**